Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Ueber das Verhalten von Halogensilber zu organischen Aminbasen.

Inaugural-Dissertation

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung einer hohen

Philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

Sonnabend, den 22. November 1902, Vormittags 11 Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Berthold Wuth.

Opponenten:

Herr Dr. phil. **Hans Riesenfeld**,
Herr cand. phil. **Otto Herrmann**.

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann.
1902.

Meiner lieben Mutter

und dem

Andenken meines lieben Vaters

in Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1901/02 und im Sommersemester 1902 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. A. Ladenburg

für die Anregung zu dieser Arbeit und die freundliche Unterstützung bei Ausführung derselben, sowie für das mir entgegengebrachte rege Interesse und ausserordentliche Wohlwollen meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Es drängt mich, an dieser Stelle

Herrn Prof. Dr. Hintze

und

Herrn Prof. Dr. Frech

zu versichern, dass ich die Anregung und Förderung, die ich während meiner Studienzeit durch sie erfuhr, stets in dankbarer Erinnerung halten werde.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass viele Niederschläge von Metallsalzen sich in wässerigem Ammoniak auflösen, und auch solche Salze, die durch Ammoniak aus ihren Lösungen gefällt werden, durch einen Ueberschuss wieder in Lösung gehen. Man erklärt diese Thatsache damit, dass schwache Ionen durch Anlagerung an elektrisch neutralen Molekeln Komplexionen bilden, in dem sie sich so, ihrer geringen Elektroaffinität entsprechend, selbständiger Ionenbildung entziehen. Diese Komplexionen halten ihre Ionenladung bedeutend fester als ihre ursprünglichen Einzelionen und bilden daher in der Regel lösliche Verbindungen von hohem Dissociationsgrad.

Ein sehr gutes Beispiel hierfür ist die Reaktion von $Cu^{\cdot\cdot}$ und OH'. Cupriionen geben mit Hydroxylionen blaues Kupferhydroxyd:

$$Cu^{\cdot\cdot} + 2OH' = Cu(OH)_2,$$

doch wird bei Anwendung von Ammoniak der Niederschlag von Kupferhydroxyd zu einer blauen Flüssigkeit gelöst, indem Cupri - Ammoniak - Kationen $[Cu \cdot 2NH_3]^{\cdot\cdot}$ entstehen, deren Salze löslich sind. Nach dem Fällen mit wenig Ammoniak enthält die Lösung, die kaum noch eine Blaufärbung zeigt, sehr wenig Cupriionen. Bringt man nun mehr Ammoniak in die Lösung so lagert sich das elektrisch neutrale Molekül NH_3 an die übrig gebliebenen Cupriionen unter Bildung von $[Cu \cdot 2NH_3]^{\cdot\cdot}$ Cupri-Ammoniak-Ionen. Durch die Ent-

ziehung der Cupriionen aus der Lösung ist das Gleichgewicht gestört, und es gehen aus dem Niederschlage wieder Cupriionen in Lösung, die sich ihrerseits wieder an NH_3 anlagern und so fort, bis entweder alles NH_3 verbraucht ist, oder alles Kupfer des Niederschlages in Kupfer-Ammoniak-Kationen übergegangen ist.

Ammoniak fällt aus Zinklösungen weisses Zinkhydroxyd, welches jedoch in überschüssigem Ammoniak löslich ist, weil komplexe Zink-Ammoniak-Kationen entstehen. Kobalt-Ionen geben mit Ammoniak einen grünen bis blauen Niederschlag, der im Ammoniaküberschuss Kobalti-Ammoniak-Ionen bildet und in Lösnng geht. Ebenso bilden sich Nickel-Ammoniak-Kationen bei Anwendung von Ammoniumcarbonatlösung als Fällungsmittel. Man erhält auch komplexe Cadmium-Ammoniak-Kationen, deren Verbindungen löslich sind. Komplexe Blei-Ammoniak-Kationen entstehen nicht, es ist daher das Bleihydroxyd in Ammoniak unlöslich. Sowohl Silber wie Quecksilber bilden komplexe Ammoniak-Kationen, doch sind die Salze des letzteren schwer löslich.

Wir sehen also, dass Ammoniak die Neigung besitzt sich an Einzelkationen zu komplexen Kationen zu addieren, häufiger noch sind aber die Fälle, in welchen Ammoniak sich an Salze anlagert unter Bildung von festen Komplexverbindungen. Solche komplexe Ammoniakverbindungen sind von der Mehrzahl der Metallsalze bekannt und in fester Form dargestellt. (Schon 1895 kannte man allein zehn feste komplexe Ammoniakverbindungen des Zinks.) In wässriger Lösung existiert sicherlich eine noch viel grössere Anzahl.

Bodländer[1]) versuchte festzustellen, ob solche Molekularverbindungen von Ammoniak und Metallsalzen un-

[1]) Zeitschr. phys. Ch. 9, 730.

verändert in Lösung gehen, oder ob in der Lösung ausser den Molekülen der Verbindung auch die Moleküle ihrer Komponenten bestehen und untersuchte zu diesem Zwecke das Verhalten der Molekularverbindungen von Chlorsilber und Bromsilber in wässrigen Ammoniaklösungen. Er verdampfte eine Lösung von Halogensilber in wässrigem Ammoniak und fand, dass der Rückstand reines Halogensilber sei. Ein anderes Resultat erhielt er, als er in einem geschlossenen Rohre Halogensilber in wässrigem Ammoniak erhitzte. Es fielen nach dem Abkühlen der Lösung schöne Krystalle aus, die sich jedoch an der Luft sehr schnell zersetzen. Es war also nicht möglich, einen direkten Weg zur Bestimmung der Zusammensetzung dieser Krystalle einzuschlagen, und er analysierte einmal die Flüssigkeit, aus der die Krystalle sich abgeschieden hatten, andererseits ein Gemenge von Krystallen mit so viel Flüssigkeit als ausreichte eine Zersetzung dieser Krystalle zu verhindern. Er bestimmte die Menge Wasser(w), Chlorsilber(s), und Ammoniak(a) erst in der reinen Flüssigkeit und dann in dem Gemenge (w', s', a').

Es entsprechen den w'g Wasser in dem Gemenge:

$$\frac{s.w'}{w}g \text{ Chlorsilber}$$

$$\text{und } \frac{a.w'}{w}g \text{ Ammoniak,}$$

die gelöst waren, und:

$$s' - \frac{s.w'}{w}g \text{ Chlorsilber}$$

$$\text{und } a' - \frac{a.w'}{w}g \text{ Ammoniak,}$$

die in den Krystallen enthalten waren, und er fand daraus die Formel $2\,AgCl.\,3\,NH_3$ für die Zusammensetzung der Krystalle.

Bringt man diese Verbindung von Chlorsilberammoniak in Wasser, so zerfällt sie in unlösliches Chlorsilber und Ammoniak, doch ist sie in wässrigem Ammoniak von gewisser Konzentration vollständig löslich. Hieraus ersieht man, dass jene Molekularverbindung nur in Gegenwart eines Ueberschusses ihrer Komponenten bestehen bleibt.

Nach Abegg und Bodländer[1]) kann man ein komplexes Salz folgendermassen definieren:

„Komplexe Verbindungen sind solche, in denen einer der ionogenen Bestandteile eine Molekularverbindung aus einem einzelnen existenzfähigen Ion (Einzelion) mit einer elektrisch neutralen Molekel (Neutralteil) darstellt."

Als Einzelionen, welche die grösste Tendenz zur Addition von Neutralteilen besitzen, sind die schwachen Ionen zu bezeichnen. Durch diese Komplexbildung wird die Elektroaffinität des Einzelions bestärkt, und die Additionstendenz steigt mit der Schwäche des Ions. Die Neutralteile sind zweierlei Art. Der ersten Klasse gehören salzartige Verbindungen an, welche selbst aus schwachen Ionen gebildet sind. Diese können sich an Kationen sowie an Anionen addieren und somit positivierend wie negativierend wirken. Andere Neutralteile sind einfache Verbindungen oder Elemente, welche sich vorzugsweise nur an Kationen oder Anionen addieren. Ammoniak ist ein Neutralteil, der nur mit Kationen in Verbindung zu treten im Stande zu sein scheint.

Die Untersuchung von Salzen, bei denen Ammoniak nur an die eine Art von Ionen gebunden ist, ist von besonderer

[1]) Ztschr. anorg. Ch., 20, 471.

Einfachheit, schon durch die Vergleichung der Dampfdrucke der festen Ammoniakate, doch haben solche Vergleiche in Anbetracht der verschiedenen Verbindungsstufen dieser Salze wenig Wert.

Bodländer und Fittig[1]) haben die Zusammensetzung der komplexen Halogensilberammoniakate in Lösung durch die Untersuchung der Löslichkeit von Halogensilber in Ammoniak verschiedener Konzentration zu bestimmen versucht, danach gilt, wenn man für die gelösten Moleküle die Formel:

$$(AgCl)_2 \cdot 3NH_3$$

annimmt, für ihre nichtelektrolytische Dissociation das Gleichgewicht:

$$[AgCl]^2[NH_3]^3 = k \cdot [2(AgCl) \cdot 3NH_3].$$

Da die Menge des Chlorsilbers als Bodenkörper konstant ist, gilt für die elektrolytisch nicht dissociierten Moleküle das Gleichgewicht:

$$[NH_3]^3 = k' \cdot [(AgCl)_2 \cdot 3NH_3] = k' \; D^2).$$

Da das komplexe Molekül ein Elektrolyt ist und, wenn die Formel richtig ist, ein ternäres Elektrolyt sein muss, kann man für seine undissociierten Moleküle die dritte Potenz der Ionen setzen. Ist α der Dissociationsgrad des komplexen Salzes, so ist demnach:

$$[NH_3]^3 = k' \cdot D^3\alpha^3$$

$$[NH_3] = kD\alpha.$$

---

[1]) Ztschr. phys. Ch., 39, 597.

[2]) D bedeutet die Gesamtlöslichkeit des Halogensilbers.

Für andere Zusammensetzungen des Salzes bleibt aber der Ausdruck auch konstant, und nimmt man als allgemeine Formel:

$$(AgCl)_m \cdot (m + 1)NH_3$$

an, so ist immer:

$$(AgCl)^m \cdot (NH_3)m + 1 = kD.$$

Es ist, da das Doppelsalz elektrolytisch im m Chlorionen und ein komplexes Ion gespalten, die aktive Menge des undissociierten Doppelsalzes der $(m + 1)$ten Potenz der undissociierten Moleküle proportional. Da Chlorsilber Bodenkörper ist, so ist seine aktive Masse in allen Fällen konstant, und es ist:

$$[NH_3]m + 1 = k' \cdot Dm + 1 \cdot \alpha m + 1$$

$$[NH_3] = k \cdot D\alpha.$$

Es lässt sich also aus dieser Formel die Zusammensetzung nicht ableiten, und erst aus anderen Ueberlegungen findet Bodländer die Formel $AgCl. 2NH_3$

In Uebereinstimmung damit hat Gaus[1]) durch Messungen des NH_3 Partialdampfdruckes über die Menge des von dem gelösten Halogensilber gebundenen Ammoniak Halogensilberammoniakkomplexionen Aufschluss erhalten wollen. Seine Versuche ergaben, dass 0,0491 Mol. Chlorsilber den Ammoniakdruck einer für Ammoniak normalen Lösung von 13,45 auf 12,06 mm herabgesetzten, also so ändern, wie wenn die Lösung nur noch 0,897 normal wäre. Es werden demnach von einem Mol. Chlorsilber 2,09 NH_3 gebunden.

Konowalow[2]) zieht, in seiner Arbeit über die Löslichkeit des Ammoniaks in wässerigen Lösungen von Silbernitrat, von

[1]) Ztschr. anorg. Ch., 25, 236—264.

[2]) Chem. Centralblatt, 1898 II 659.

der gelösten Molekülzahl des Ammoniaks die doppelte Anzahl von Molekülen Silbernitrat ab, und zeigt, dass das nachgebliebene NH_3 dieselbe Löslichkeit wie in reinem Wasser hat, und auf diesen Teil des NH_3 erstreckt sich das Gesetz von Henry-Dalton. Er zeigt ferner, dass der Gehalt an NH_3 in reinem Wasser sowohl als auch in Lösungen von Silbernitrat bei 60° nach derselben Formel ausgerechnet werden kann:

$$H = 56{,}58\,(m - 2n),$$

wo H die Spannkraft des Ammoniaks in Millimetern Quecksilbersäule, m die Zahl der Moleküle NH_3, n die Zahl der Moleküle $AgNO_3$ in einem Liter Lösung bedeutet.

Ein anderes Ergebniss hatten die Versuche von Dawson und Mac Crae[1]), die die Verteilung des Ammoniaks zwischen einer wässerigen, chlorsilberhaltigen Lösung und Chloroform untersuchten. Sie fanden, dass durch ein Atom Silber $1^1/_2$ Moleküle Ammoniak zurückgehalten werden. Da aber bei diesen Versuchen auch die Abweichungen der Löslichkeit des Ammoniaks in Chloroform vom Henry'schen Gesetz eine Rolle spielen können, sowie der Einfluss der gelösten Stoffe auf die Verteilung des Wassers zwischen den beiden Phasen, so schien es besser, in Uebereinstimmung mit Konowalow und Gaus für jedes Mol. Silber zwei Mol. NH_3 von der angewandten Menge Ammoniak in Abzug zu bringen um das freie Ammoniak zu erhalten.

Goodwin[2]) hat in seinen „Studien zur Voltaischen Kette" die Löslichkeitsbestimmungen durch eine Voltaische Kette im Auge. Besonders interessant erscheint seine Arbeit seit

---

[1]) Ztschr. anorg. Ch., 26, 94—103.

[2]) Ztschr. phys. Ch., 13, 577.

den Arbeiten von Kohlrausch und Rose[1]) und Hollemann[2]) über die Bestimmung der Löslichkeit schwer löslicher Salze mittelst Leitfähigkeitsmessungen.

Er benutzt zu diesem Zweck eine Kette bestehend aus zwei Elektroden verschiedener Gattung und von demselben Metalle, z. B.:

$$Ag\,|\,x\,AgNO_3\,\Big|\,\begin{matrix}AgCl\text{ in}\\ x\,KCl\end{matrix}\,\Big|\,Ag$$

Die elektromotorische Kraft wird ausgedrückt durch die Formel:

$$E = 0{,}860\ T\ln\frac{p_1}{p'} \times 10^{-4}\ \text{Volt},$$

worin p_1 und p' die Konzentration der Silberionen in der Silbernitrat- bezw. Chlorkaliumlösung bedeuten. Die Potentialdifferenz der Diffusionskette zwischen den Elektrolyten lässt sich nach der Formel:

$$\pi = 0{,}860\ T\ln\frac{v_2 + u_1}{v_1 + u_2}\cdot 10^{-4}\ \text{Volt}$$

berechnen, worin sich u_1 v_1 und u_2 v_2 auf die Wanderungsgeschwindigkeiten der Anionen und Kationen in den zwei Lösungen beziehen, und zwar u_1 auf die der Ag-, v_1 auf die der NO_3-, u_2 auf die der K- und v_2 auf die der Cl-Ionen.

Da zu Löslichkeitsbestimmungen die obere Formel nur anwendbar ist, wenn der Depolarisator sehr schwer löslich ist, darf man den Wert von

$$p' = \frac{s^2}{p_1}$$

---

[1]) Ztschr. phys. Ch., 12, 324.

[2]) Ztschr. phys. Ch., 12, 125.

setzen, wo s die Anzahl Ionen bedeutet, welche aus der Elektrode in Lösung gehen, um das Gleichgewicht herzustellen, und kann dann schreiben:

$$E = Cl^n \frac{p,^2}{s^2} \text{ Volt},$$

wo $C = 0{,}860\ T \times 10^{-4}$ ist.

Nach dieser Formel berechnet Goodwin die Löslichkeit des Chlor-, Brom- und Jodsilbers.

Löslichkeit des AgCl bei 25°.

Konzentration des $AgNO_3$ bezw. KCl	Beobachtete elektromotorische Kraft	Berechnet S
0,1	0,451	$1{,}24 \times 10^{-5}$
	0,449	$1{,}28 \times 10^{-5}$
0,05	0,418	$1{,}25 \times 10^{-5}$
	0,419	$1{,}23 \times 10^{-5}$

Mittelwert $1{,}25 \times 10^{-5}$ bei 25°.

Löslichkeit des AgBr bei 25°

Konzentration des $AgNO_3$ bezw. KBr	Beobachtete elektromotorische Kraft	Berechnet S
0,1	0,598	$7{,}1 \times 10^{-7}$
	0,603	$6{,}4 \times 10^{-7}$
0,05	0,597	$7{,}2 \times 10^{-7}$
	0,570	$6{,}4 \times 10^{-7}$
	0,571	$6{,}3 \times 10^{-7}$
	0,570	$6{,}4 \times 10^{-7}$

Mittelwert $6{,}6 \times 10^{-7}$ bei 25°.

Löslichkeit des AgJ bei 25°

Konzentrationen des $AgNO_3$ bezw. KJ	Beobachtete elektromotorische Kraft	Berechnet S
0,1	0,815	$1{,}02 \times 10^{-8}$
	0,813	$1{,}06 \times 10^{-8}$
	0,815	$1{,}02 \times 10^{-8}$
0,05	0,787	$0{,}94 \times 10^{-8}$
	0,786	$0{,}96 \times 10^{-8}$
	0,790	$0{,}88 \times 10^{-8}$

Mittelwert $0{,}97 \times 10^{-8}$ bei 25°.

Aus diesen durch elektromotorischen Messungen gefundenen Löslichkeiten kann man bei Anwendung des Massenwirkungsgesetzes die Konstitution von Komplexsalzen in den Lösungen bestimmen.

Eine andere Methode zur Bestimmung der Konstitution von Komplexsalzen ist die Bestimmung der Löslichkeitserhöhung von Salzen durch Zusatz von gleichionigen anderen Salzen. Nach dieser Methode ist von Hellwig[1]) die Konstitution einer Reihe komplexer Silbersalze in Lösungen bestimmt worden und zwar:

Jodsilber in Silbernitrat,
Bromsilber „ Silbernitrat,
Chlorsilber „ Sibernitrat,
Cyansilber „ Silbernitrat,
Rhodansilber „ Silbernitrat,
Jodsilber „ Jodkalium,

[1]) Zeitschr. anorg. Ch. 25, 157.

Bromsilber in Bromkalium,
Chlorsilber „ Chlorkalium,
Rhodansilber „ Rhodankalium.

Er fand folgende Zahlen für die Löslichkeit von Jodsilber in Silbernitrat:

Titer der angewandten $AgNO_3$ Lösung	Mol. AgJ im Liter
0,20	0,000289
0,25	0.009340
0,30	0,000387
0,35	0,000532
0,40	0,000711
0,45	0,000954
0,50	0,00127
0,55	0,00170
0,60	0,00224
0,65	0,00286
0,70	0,00362

Die Löslichkeiten des Jod- und Bromsilbers in Jod- und Bromkaliumlösung von verschiedener Konzentration sind aus nachstehenden Tabellen ersichtlich.

Löslichkeit von AgJ in KJ Lösungen

KJ Gehalt in Mol. im Liter.	Mol. AgJ im Liter.
1,937	0,198
1.6304	0,102
1,482	0,0658
1,406	0,0535
1,018	0,0148
1,008	0,0141
0,734	0,0044
0,586	0,00218
0,335	0,000363

Löslichkeit von AgBr in KBr Lösungen.

4,864	0,140
4,44	0,0955
4,18	0,0718
3,68	0,0398
2,81	0,0124
2,76	0,0117

Nimmt man an, dass das Salz $KAgJ_2$ in der Lösung vorhanden sei, so müsste dieses folgende Dissoziation erleiden:

$$KAgJ_2 = K' + AgJ'_2$$
$$AgJ'_2 = AgJ + J',$$

also sollte folgende Konstanz herrschen:

$$\frac{[AgJ'_2]}{[AgJ]\cdot[J']} = K.$$

Nun ist AgJ Bodenkörper, seine Konzentration also konstant. Weiter ist

$$[AgJ'_2] = \alpha D,$$

wenn α den Dissociationsgrad, D die Gesamtmenge des in Lösung befindlichen Doppelsalzes, also diejenige des gelösten AgJ, bedeutet. Ferner ist:

$$[J'] = \alpha_1 [KJ]_1,$$

wenn α_1 den Dissociationsgrad, [KJ], die Menge des nicht als Doppelsalz in Lösung befindlichen Jodkaliums bedeutet, also $[KJ] - D$. Ist nun $\alpha = \alpha_1$, so wird aus der obigen Gleichung:

$$\frac{D}{[KJ] - D} = K,$$

Hierfür ergiebt sich keine Konstante, auch nicht bei der Annahme, dass das zweite Doppelsalz in der Lösung ist von der Formel:

$$2KJ \cdot AgJ = K_2AgJ_3;$$

nur annähernde Konstanz erhält man, wenn man annimt, dass mit einem $AgJ\,3^1/_2\,KJ$ verbunden sind. Man muss hieraus auf das Vorhandensein mehrerer Komplexsalze in der Lösung schliessen, deren Zusammensetzung man aus den Löslichkeits bestimmungen nicht ermitteln kann.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist es, ebenfalls die Konstitution einiger Komplexsilbersalze mit organischen Aminbasen aus der Löslichkeit von Halogensilber in den Aminbasen zu bestimmen.

Die Anregung hierzu verdanke ich Herrn Geheimrat Ladenburg, der mir die Aufgabe stellte, die Löslichkeiten des Chlor- und Bromsilbers in Ammoniak zu bestimmen im Anschluss an seine Arbeiten über Jodsilber[1]). Während ich mit diesen Versuchen beschäftigt war, veröffentlichten Bodländer und Fittig ihre vorerwähnte Arbeit über Silberammoniakkomplexe, in der die Löslichkeiten des Chlor- und Bromsilbers in Ammoniak genau angegeben waren Ich gab in Folge dessen meinen anfänglichen Arbeitsplan auf und wandte mich dazu, die vorliegende Arbeit auszuführen.

[1]) B., 35, 1256—1257.

Experimenteller Teil.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden stets in Aminlösungen von fünf verschiedenen Konzentrationen ausgeführt, und zwar wurde für alle Versuche eine Temperatur von 25° gewählt. Die Amine, beziehungsweise die 33- oder 10 % wässrigen Lösungen derselben, mit destilliertem Wasser im Messkolben verdünnt, wurden mit Salzsäure und Natriumcarbonat mit Methylorange als Indicator titriert. Die Normallösungen waren von Kahlbaum bezogen und wurden häufig auf ihren Titer geprüft und auch untereinander verglichen. Die Messgefässe. Büretten, Pipetten und Messkolben waren normal, von der Reichsanstalt geprüft und geaicht. Zu den Analysen benutzte ich Wägegläschen und Eindampfschalen aus dunkelbraun gefärbtem Glase und zum Herstellen der zu untersuchenden gesättigten Lösungen braune Flaschen mit eingeschliffenen Glasstopfen. Alle Bestimmungen wurden in einem mit rotem Licht schwach erhellten Zimmer ausgeführt.

Um genaue Resultate zu erzielen, musste ich auf eine möglichst gleichmässige Temperatur mein Augenmerk wenden. Ich benutzte daher einen Schütteltherмostaten von der bei von Ende beschriebenen Form. In der Mitte eines ungefähr 60 Liter Wasser fassenden aus stark verzinktem

Eisenblech hergestellten Gefässes befand sich eine drehbare Welle mit Vorrichtungen zum Befestigen von acht Flaschen. Diese Welle wurde durch ein Heissluftmotor, mit dem sie durch Riemenübertragung in Verbindung war, in Rotation versetzt. Ein Ostwald-Centnerszwerscher Regulator, dessen mit Chloroform gefüllter Reservoir durch Quecksilber abgeschlossen und so vor dem Verdunsten geschützt war, diente zur Regulierung der Temperatur, die mittelst eines in Zehntel Grade eingeteilten Thermometors kontroliert wurde. Doch war es bei der hohen Zimmertemperatur häufig nötig mit kaltem Wasser zu kühlen, um das Wasser im Thermostaten auf 25° zu halten.

Es wurde zu den Bestimmungen reines Chlorsilber von Merck und Bromsilber nach der von Ladenburg[1]) für Jodsilber angeführten Methode dargestellt, angewandt. Das Bromsilber wurde mit Silbernitrat aus heisser Bromkaliumlösung gefällt, öfters mit Ammoniak vom spec. Gewicht 0,91 mehrere Stunden zur Entfernung des etwa beigemengten Chlorsilbers geschüttelt und darauf solange mit kochendem Wasser gewaschen, bis Silbernitrat in dem Waschwasser keine Trübung hervorrief. Die mit diesem Bromsilber angestellten Löslichkeitsversuche in Ammoniak stimmten vollständig mit den von Bodländer (l. c.) angegebenen Zahlen überein.

Das Halogensilber wurde in die Aminlösung gebracht und zwar soviel, dass nach vollständiger Sättigung der Lösungen noch ein Ueberschuss als Bodenkörper zurückbleiben musste. Die Glasstopfen der Flaschen wurden mit Gummikappen überzogen, um das Herausfallen derselben und das

---

[1]) Berichte 35, 1256—1257. [1902.]

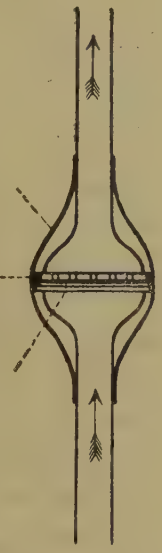
Eindringen des Wassers aus dem Thermostaten zu verhindern. Die Flaschen wurden an die Welle des Thermostaten angeschraubt, und der Motor in Bewegung gesetzt. Nach mehrstündigem Schütteln wurden Proben den Flaschen entnommen und analysiert; dieses wurde so oft wiederholt, bis zwei Analysen gleiche Resultate ergaben. Vor Entnahme der Proben wurden die Flaschen zum Absetzen an die Seitenwand des Thermostaten mittelst Drahthäkchen aufgehängt und zwar so, dass dieselben bis über dem Flüssigkeitsniveau im Thermostatenwasser sich befanden. Damit das Wasser aber auch an den Seitenwandungen des Thermostaten die gleiche Temperatur behielt, wurde während des Absitzenlassens mit dem Schüttelapparat weiter gerührt. Die Pipetten wurden, damit sie die gleiche Temperatur von 25° hatten, vor dem Gebrauche in einen im Thermostaten befindlichen Cylinder gebracht.

In Folge der groben Verteilung der in den Flaschen befindlichen Bodenkörper stellte sich das Gleichgewicht der Lösungen sehr langsam ein, und erst nach drei- bis viertägigem Schütteln erhielt ich übereinstimmende Analysenresultate. Aus diesem Grunde ging ich später von solchen Konzentrationen der Aminlösungen aus, dass durch Verdünnung eine bleibende Ausfällung der schwer löslichen Halogensilbersalze stattfand. Die ausgefällten Salze waren dann in so ungemein fein verteiltem Zustand als Bodenkörper zugegen, dass Probeanalysen schon nach vier- bis sechsstündigem Schütteln das bereits eingetretene Gleichgewicht feststellten.

Um zu verhindern, dass in den zu untersuchenden gesättigten Lösungen Bodenkörper sich befindet, musste die Flüssigkeit filtriert werden; da aber die Zimmertemperatur

selten dieselbe war als die im Thermostaten, so bediente ich mich eines praktischen kleinen Filtrierapparates, den ich mir, nach Angaben von Herrn Professor Abegg, anfertigen liess.

Er war folgendermassen beschaffen: Zwei nicht zu enge Stücke Glasrohr waren an je einem Ende zu etwa Halbkugelform aufgewulstet. Zwischen beiden wurde eine mehrfach durchbohrte Glasplatte von entsprechendem Durchmesser und ein Scheibchen Filtrierpapier eingeschaltet. Die einzelnen Teile waren an den zusammentreffenden Stellen eben abgeschliffen, wurden durch ein darübergezogenes Stück Gummischlauch zusammengehalten und durch ein anderes Stückchen Schlauch vor der Pipette befestigt.



a) Gummischlauch. b) Glasplatte. c) Filtrirpapier.

Zur analytischen Bestimmung der gelösten Halogensilbersalze wurden aliquote Teile der Lösungen abpipettiert, und das Gewicht der entnommenen Flüssigkeit in einem vorher gewogenen Wägegläschen festgestellt. Die Flüssigkeit wurde nun in eine tarierte Glasschale gebracht, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, und im Trockenschrank, an welchem ein Quecksilber-Regulator angebracht war, bei 120° getrocknet. Die Schalen mit dem Hologensilber wurden im Exsiccator 1—2 Stunden neben die Wage gestellt und dann erst gewogen.

Es wurden die Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt von Chlorsilber und Bromsilber in:

Methylamin,
Aethylamin,
Dimethylamin,
Diaethylamin,
Trimethylamin,
Triaethylamin,
Pyridin,
Piperidin.

Die Löslichkeit von AgCl und AgBr in wässrigen Lösungen von Tetramethylammoniumhydrat und Tetraaethylammoniumhydrat liess sich nicht bestimmen, da bei dem Eindampfen der gesättigten Lösungen ein Gemenge von Halogensilber und fester Base zurückbleibt, und es ist, in Folge der sehr geringen Löslichkeit der Silberhaloide, selbst in konzentrierten Lösungen nicht möglich, die beiden Salze zu trennen. Ich löste den Rückstand und neutralisierte die Lösung, wobei das Halogensilber ausfiel, und versuchte dann das Gewicht desselben festzustellen, doch überstiegen die Analysenfehler das Gewicht des Silbersalzes.

Die Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmungen in Methyl- und Aethylamin finden sich in den folgenden Tabellen:

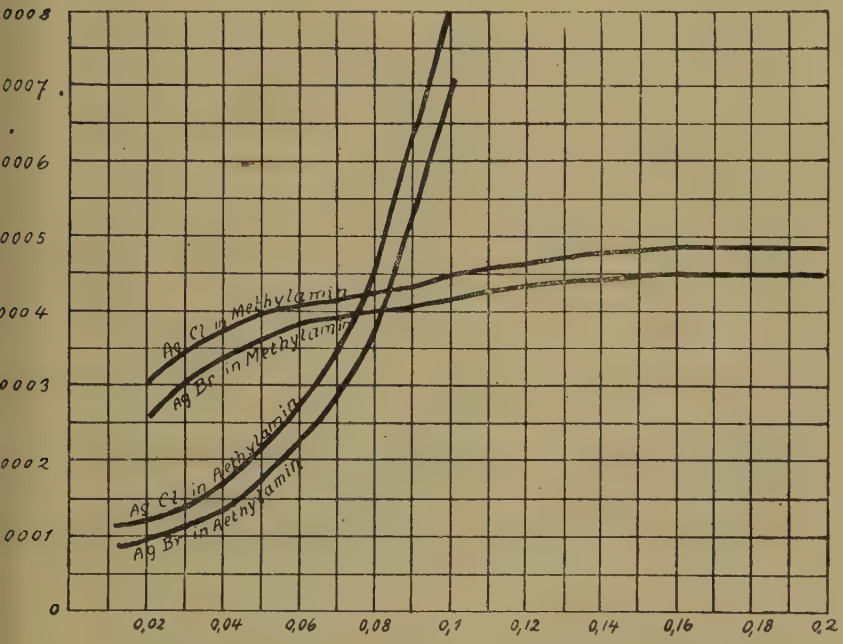
Löslichkeit von AgCl und AgBr in Methylamin

No.	Titer der angewandten Aminlösungen	Molekül in 1000 Gew. Einh.	
		AgCl	AgBr
1	0,0200	0,00030	0,00026
2	0,0400	0,00037	0,00034
3	0,0740	0,000424	0,000395
4	0,0947	0,000477	9,00041
5	0,1950	0,000481	0,00045

Löslichkeit von AgCl und AgBr in Aethylamin.

No.	Titer der angewandten Aminlösungen.	Moleküle in 1000 Gew. Einh.	
		AgCl	AgBr
1	0,01272	0,000114	0,0000867
2	0,03942	0,000156	0,000137
3	0,05512	0,000235	0,000193
4	0,06572	0,000312	0,000258
5	0,10300	0,000824	0,000711

Trägt man die Resultate der Bestimmungen graphisch auf, so erhält man Kurvenlinien wie die folgende Tafel zeigt:



Bemerkenswert ist es, dass die Kurvenlinien von Methylaminlösungen gegen die Abscissenachse concav, die der Aethylaminlösungen aber konvex laufen. Es lässt sich daraus

nach dem Massenwirkungsgesetz schliessen, dass die Aethylaminkomplexe mehr Moleküle Amin besitzen, als die des Methylamins.

Für den Zerfall des undissociirten Doppelsalzes gilt nach dem Massenwirkungsgesetz die Gleichung[1]):

$$1. \qquad [AgCl]^n \cdot [CH_3NH_2]^m = k \cdot [n\,AgCl \cdot m\,CH_3NH_2]\ ^2)$$

Für die Dissociation des Doppelsalzes in seine Ionen besteht die Gleichung:

$$2. \qquad [Cl']^n \cdot [\,n\,Ag \cdot m\,CH_3NH_2] = k'[n\,AgCl \cdot m\,CH_3NH_2].$$

Nehmen wir an, dass das Doppelsalz praktisch vollständig dissociirt ist, so können wir seine Konzentration, d. h. die Löslichkeit l, gleich der Konzentration der Ionen

$$[n\,Ag^m \cdot CH_3NH_2]$$

setzen. Diese ist auch gleich der Konzentration der Ionen [Cl']. Mithin geht 1. über in:

$$[AgCl]^n\,[CH_3NH_2]^m = \frac{k}{k'} \cdot l^{n+1} = K \cdot l^{n+1}.$$

So lange Chlorsilber als Bodenkörper vorhanden ist, ist seine Konzentration konstant. Mithin ist $\frac{a^m}{l^{n+1}} = c$, wenn a die Konzentration des undissociirten Methylamius bedeutet, welche sich aus dem Titer mit Hülfe der von Bredig[3]) gemessenen Dissociationskonstante berechnen lässt.

[1]) Vergl. auf Seite 13 die Ableitung der entsprechenden Formeln für Ammoniakdoppelsalze v. G. Bodländer und R. Fittig.

[2]) Dieselbe Gleichung gilt auch für Bromsilber und andere Basen.

[3]) Ztschr. f. physikal. Chem. 13, 289—326.

Vernachlässigt man die Dissociation des Amins und setzt a gleich dem Titer, so ergiebt sich für Chlor- und Bromsilber in Methylamin eine hinreichende Konstanz des obigen Ausdruckes unter Annahme, dass $\frac{m}{n+1} = \frac{1}{4}$ ist.

AgCl in Methylamin:

$$\frac{20}{0{,}30^4} = 2{,}4 \cdot 10^3$$

$$\frac{40}{0{,}37^4} = 2{,}7 \cdot 10^3$$

$$\frac{74}{0{,}424^4} = 2{,}3 \cdot 10^3$$

$$\frac{94{,}7}{0{,}447^4} = 2{,}4 \cdot 10^3$$

$$\frac{195}{0{,}481^4} = 3{,}6 \cdot 10^3$$

AgBr in Methylamin:

$$\frac{20}{0{,}26^4} = 4{,}4 \cdot 10^3$$

$$\frac{40}{0{,}34^4} = 3{,}0 \cdot 10^3$$

$$\frac{74}{0{,}395^4} = 3{,}0 \cdot 10^3$$

$$\frac{94{,}7}{0{,}41^4} = 3{,}4 \cdot 10^3$$

$$\frac{195}{0{,}45^4} = 4{,}6 \cdot 10^3$$

Die Konstanz ist in Lösungen mittlerer Konzentration befriedigend, wenigstens in Anbetracht des sehr grossen Einflusses relativ kleiner Versuchsfehler.

Die einfachste Annahme ist, dass $m = 1$ und $n = 3$ ist, d. h., dass den Komplexen die Formeln:

$$3\,AgCl \cdot CH_3NH_2$$

und $$3\,AgBr \cdot CH_3NH_2$$

zukommen.

Nicht so einfache Formeln lassen sich für die Verbindung von Chlor- und Bromsilber in Aethylamin angeben. Legt man zur Berechnung der Verhältnisse $\frac{m}{n+1}$ den Ausdruck

$$\frac{a^m}{l^{n+1}} = c$$

oder logarithmiert

$$\frac{m}{n+1} \cdot \log a - \log l = c',$$

mithin

$$\frac{m}{n+1} = \frac{\log \frac{l^1}{l^2}}{\log \frac{a_1}{a_2}}$$

zu Grunde, worin a_1 und a_2 zwei beliebige Aminkonzentrationen, l_1 und l_2 die zugehörigen Chlorsilber-Löslichkeiten bedeuten, so ist $\frac{m}{n+1}$ nicht konstant wie beim Methylamin, sondern wächst mit steigender Aminkonzentration beträchtlich. Die Anzahl der Halogensilbermoleküle im Doppelsalz, n, wird also mit wachsender Amin-Konzentration kleiner oder die Anzahl der Aminmoleküle, m, grösser, ein Resultat, das sich bei Annahme mehrerer, komplexer Halogensilberaminverbindungen als notwendige Folge des Massenwirkungsgesetzes ergiebt. Es lassen sich also für diesen Fall keine einfachen Formeln von Komplexsalzen aufstellen.

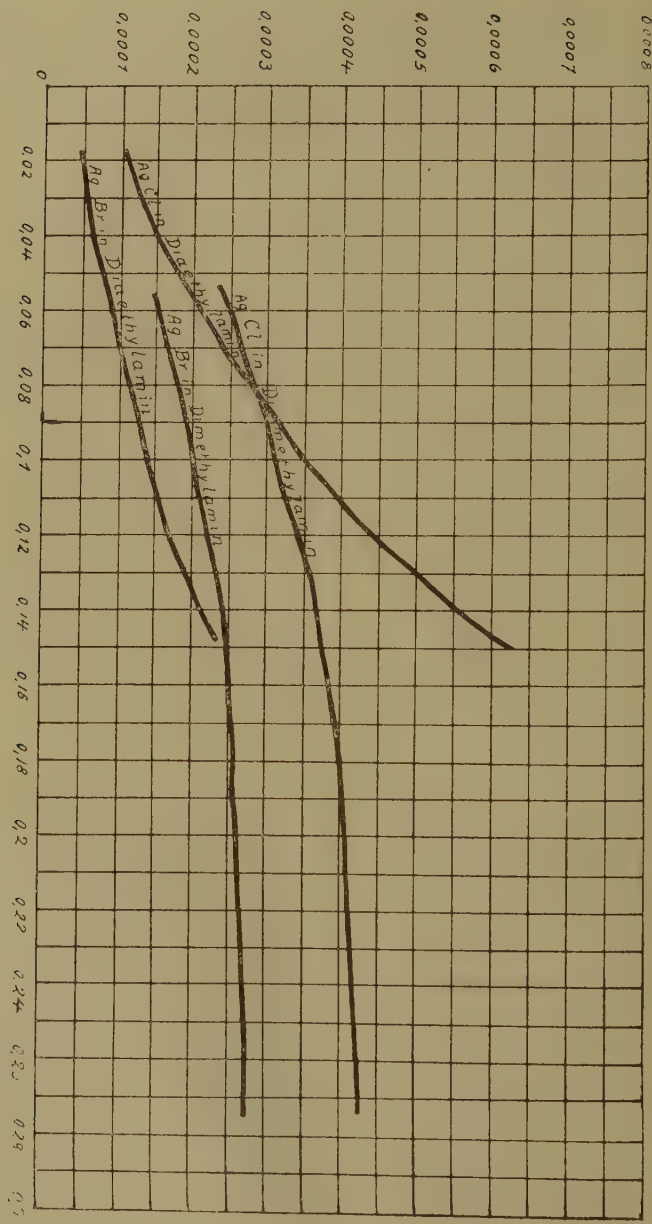
Aehnlich wie bei den primären Aminen liegen die Verhältnisse bei den sekundären; wie die folgenden Kurvenbilder zeigen, enthalten wiederum die Aethyl-haltigen Komplexsalze mehr Moleküle Amin als die entsprechenden Methyl-haltigen. Die Ergebnisse sind folgende:

Löslichkeit von AgCl und AgBr in Dimethylamin.

No.	Titer der angewandten Aminlösungen	Moleküle in 1000 Gew. Einh.	
		AgCl	AgBr
1	0,05406	0,000238	0,000152
2	0,09116	0,000306	0,000191
3	0,1501	0,000379	0,000239
4	0,1961	0,000407	0,000260
5	0,2703	0,000423	0,000271

Löslichkeit von AgCl und AgBr in Diaethylamin.

No.	Titer der angewandten Aminlösungen	Moleküle in 1000 Gew. Einh.	
		AgCl	AgBr
1	0,01908	0,000123	0,0000407
2	0,05936	0,000211	0,0000838
3	0,09217	0,000320	0,000126
4	0,1214	0,000449	0,000176
5	0,1486	0,000608	0,000229


0,0008
0,0007
0,0006
0,0005
0,0004
0,0003
0,0002
0,0001
0
0,02
0,04
0,06
0,08
0,1
0,12
0,14
0,16
0,18
0,2
0,22
0,24
0,26
0,28
Ag Cl in Dimethylamin
Ag Br in Dimethylamin

Zur Berechnung der Formeln der einzelnen Komplexsalze dienen die obigen Gleichungen. Für die Verbindungen von AgCl und AgBr Dimethylamin erzielt sich eine angenäherte Konstanz des Ausdrucks $\frac{a^m}{l^{n+1}} = c$ unter Annahme von $m = 1$ und $m = 2$

Wir erhalten dann:

AgCl in Dimethylamin

$$\frac{54{,}1}{0{,}238^3} = 4{,}0 \cdot 10^3$$

$$\frac{91{,}2}{0{,}306^3} = 3{,}1 \cdot 10^3$$

$$\frac{150}{0{,}379^3} = 2{,}8 \cdot 10^3$$

$$\frac{196}{0{,}407^3} = 2{,}9 \cdot 10^3$$

$$\frac{270}{0{,}423^3} = 3{,}5 \cdot 10^3$$

AgBr in Dimethylamin.

$$\frac{54{,}1}{0{,}152^3} = 1{,}5 \cdot 10^4$$

$$\frac{91{,}2}{0{,}191^3} = 1{,}3 \cdot 10^4$$

$$\frac{150}{0{,}260^3} = 1{,}1 \cdot 10^4$$

$$\frac{196}{0{,}260^3} = 1{,}1 \cdot 10^4$$

$$\frac{270}{0{,}196^3} = 1{,}4 \cdot 10^4$$

In Anbetracht des grossen Einflusses relativ kleiner Versuchsfehler ist die Konstanz wiederum befriedigend. Man kann daher annehmen, dass das Halogensilber zum grössten Teil als Salz

$$2\,AgCl \cdot NH(CH_3)_2 \text{ und}$$

$$2\,AgBr \cdot NH(CH_3)_2$$

in den Lösungen vorhanden ist. Geringe Mengen von Komplexsalzen anderer Zusammensetzung dürften die Abweichungen des Ausdrucks $\frac{a^m}{l^{n+1}}$ von der Konstanz erklären.

Für die Verbindung des Halogensilbers mit Diaethylamin lassen sich entsprechend die Formeln:

$$AgCl \cdot 2\,NH(C_2H_5)_2 \text{ und}$$

$$AgBr \cdot 2\,NH(C_2H_5)_2$$

berechnen.

Setzt man nämlich $m = 2$, $n = 1$, also $\frac{m}{n+1} = 1$, so ergiebt sich wenigstens in konzentrierten Lösungen eine befriedigende Konstanz.

AgCl in Diaethylamin

$$\frac{19{,}1}{0{,}103} = 1{,}9 \cdot 10^2$$

$$\frac{59{,}4}{0{,}211} = 2{,}8 \cdot 10^2$$

$$\frac{92{,}2}{0{,}320} = 2{,}9 \cdot 10^2$$

$$\frac{121}{0{,}449} = 2{,}7 \cdot 10^2$$

$$\frac{149}{0{,}608} = 2{,}5 \cdot 10^2$$

AgBr in Diaethylamin

$$\frac{19{,}1}{0{,}0407} = 4{,}7 \cdot 10^2$$

$$\frac{59{,}4}{0{,}0838} = 7{,}1 \cdot 10^2$$

$$\frac{92{,}2}{0{,}126} = 7{,}3 \cdot 10^2$$

$$\frac{121}{0{,}176} = 6{,}9 \cdot 10^2$$

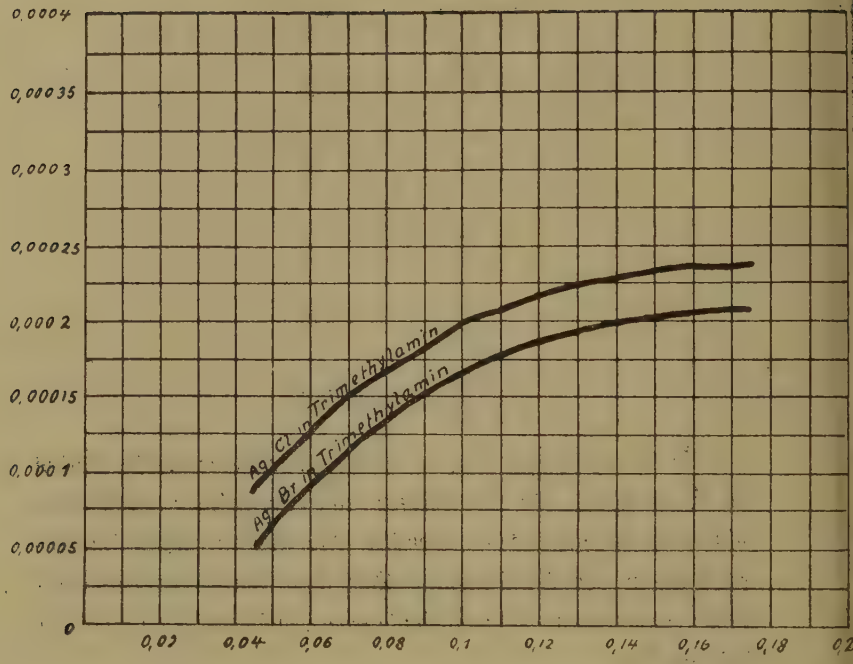
$$\frac{149}{0{,}229} = 6{,}5 \cdot 10^2$$

Es ist auffällig, dass in allen bisher untersuchten Fällen die Konstanten für Chlorsilber und Bromsilber ganz denselben Gang aufweisen. Daraus geht hervor, dass die Abweichungen von der Konstanz nicht durch zufällige Versuchsfehler, sondern durch das Vorhandensein mehrerer Komplexsalze bedingt sind.

In den tertiären Basen Trimethylamin und Triaethylamin ist das Halogensilber viel schwerer löslich als in den entsprechenden primären und sekundären Basen; daher mussten viel höhere Aminkonzentrationen zur Lösung verwendet werden.

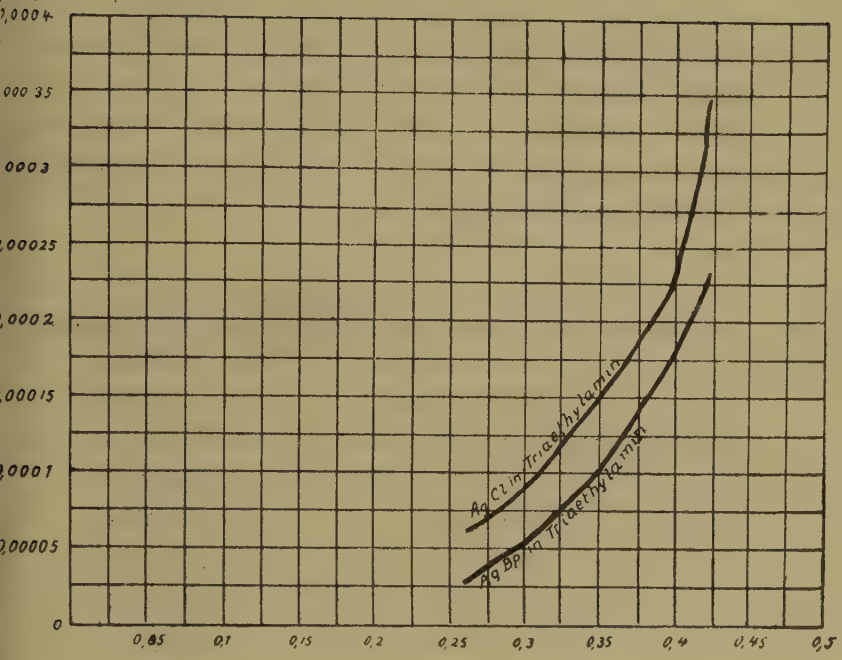
Löslichkeit von AgCl und AgBr in Trimethylamin.

No.	Titer der angewandten Aminlösungen	Moleküle in 1000 Gew. Einh.	
		AgCl	AgBr
1	0,04558	0,0000851	0,0000501
2	0,07012	0,000149	0,000115
3	0,08904	0,000185	0,000150
4	0,1432	0,000230	0,000195
5	0,17596	0,000240	0,000210



Löslichkeit von Ag Cl und Ag Br in Triaethylamin.

No.	Titer der angewandten Aminlösungen	Moleküle in 1000 Gew. Einh.	
		Ag Cl	Ag Br
1	0,2649	0,0000625	0,0000253
2	0,3221	0,000110	0,0000750
3	0,3551	0,000157	0,000111
4	0,3911	0,000221	0,000179
5	0,4250	0,000349	0,000231

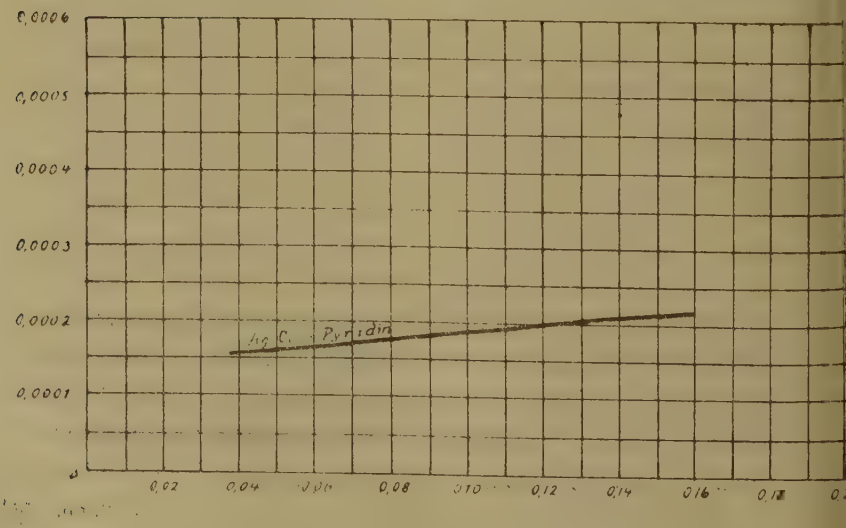


Es zeigt sich wiederum, dass die Löslichkeitskurven in den Methylderivaten gegen die Abscissenachse konkav, in den Aethylderivaten stark konvex verlaufen. Doch lässt sich kein einfaches rationales Verhältnis für den Ausdruck $\frac{m}{n+1}$ finden, der die Konstanz von $\frac{a^m}{l^{n+1}}$ bedingen könnte. Es erscheint daher nicht möglich eine einfache Formel für die komplexe Verbindung von Chlorsilber und Bromsilber mit den tertiären Basen aufzustellen, offenbar befinden sich mehrere solche Verbindungen mit verschiedenen Molekülverhältnissen mit einander im Gleichgewicht.

Es wurde nun die Löslichkeit von Chlorsilber in cyklischen Basen, und zwar in Pyridin und Piperidin untersucht. Das Ergebnis ist sehr bemerkenswert; die Löslichkeit des Halogensilbers wächst nämlich linear mit der Konzentration der Base, wenigstens in den untersuchten, allerdings ziemlich konzentrierten Lösungen.

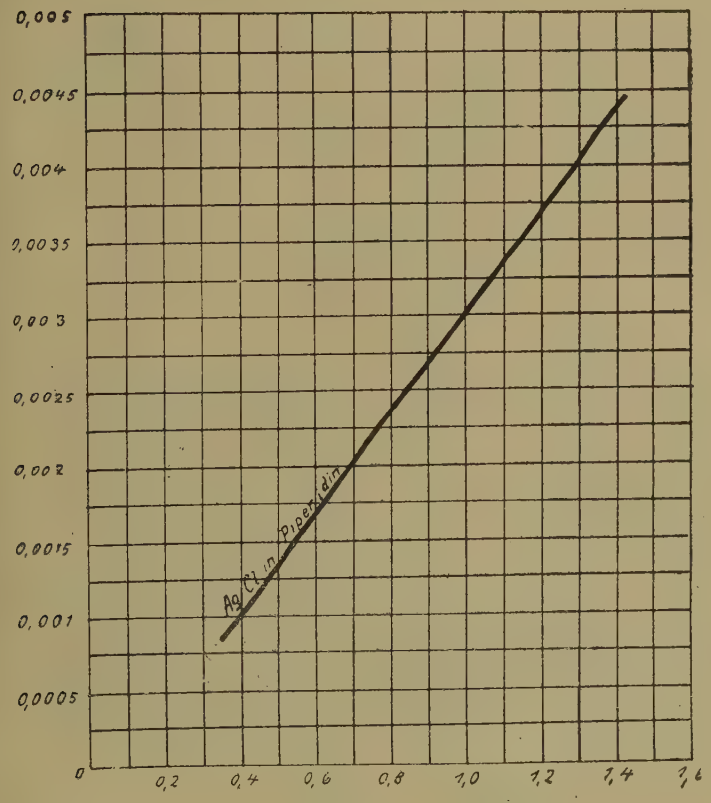
Löslichkeit von Chlorsilber in Pyridin.

No.	Titer der angewandtnen Pyridinlösungen	Moleküle AgCl in 1000 Gew.-Einh.
1	0,3975	0,0001525
2	0,5950	0,0001648
3	0,7950	0,0001772
4	1,1925	0,0001968
5	1,5900	0,0002113



Löslichkeit von Chlorsilber in Piperidin.

No.	Titer der angewandten Piperidinlösungen	Moleküle AgCl in 1000 Gew.-Einh.
1	0,3575	0,000851
2	0,5361	0,00142
3	0,7150	0,00204
4	1,0724	0,00295
5	1,430	0,00443



Während sich für den Komplex Chlorsilber-Pyridin keine einfache Formel auf Grund eines geeigneten rationalen Verhältnisses $\frac{m}{n+1}$ aufstellen lässt, scheint die Verbindung von Chlorsilber und Piperidin zum grössten Teil der Formel

$$AgCl \cdot 2C_5H_{11}N$$

zu entsprechen, da der Ausdruck $\frac{a^m}{l^{n-1}}$ für $m = 2$ und $n = 1$ wenigstens angenähert konstant bleibt.

Es ist nämlich:

$$\frac{357,5}{0,851} = 4,2 \cdot 10^2$$

$$\frac{536}{1,42} = 3,8 \cdot 10^2$$

$$\frac{715}{2,04} = 3,3 \cdot 10^2$$

$$\frac{1072}{2,95} = 3,6 \cdot 10^2$$

$$\frac{1430}{4,43} = 3,2 \cdot 10^2$$

Die angenäherte Proportionalität zwischen a und l erkennt man schon daraus, dass die Verlängerung der Löslichkeitsgeraden für Chlorsilber in Piperidin ungefähr durch den 0-Punkt des Koordinatensystems geht, was bei dem entsprechenden Kurvenbilde für Pyridin keineswegs der Fall ist.

Ich habe ferner eine Reihe Halogendoppelsalze mit aromatischen Aminbasen analog den von Renz[1]) dargestellten Chlorsilberpyridin- und Chlorsilberchinolin-Chlorhydrat untersucht, und zwar:

---

[1]) Ber. 35, 1854 [1602].

Bromsilberpyridinbromhydrat,
Jodsilberpyridinjodhydrat,
Chlorsilberpiperidinchlorhydrat,
Bromsilberpiperidinbromhydrat,
Jodsilberpiperidinjodhydrat.

Zur Darstellung von Bromsilberpyridinbromhydrat und Jodsilberpyridinjodhydrat wurde Chlorsilberpyridinchlorhydrat in eine siedende konzentrierte Bromkalium- resp. Jodkalium-Lösung gebracht, aus welcher das Bromsilbersalz als weisses, krystallinisches Pulver, das Jodsilbersalz in feinen, gelblichen Nadeln ausschied. Beide Salze wurden nach dem Absaugen mit Aether mehrfach gewaschen. Diese Körper sind ebenfalls licht- und luftbeständig und zersetzen sich in Wasser unter Ausscheidung von Halogensilber. Nach der Analyse kommen ihnen die Formeln

$$AgBr(C_5H_5N \cdot HBr)_2$$

und

$$AgJ(C_5H_5NHJ)_2$$

zu.

Analyse des Bromsilberpyridinbromhydrats:
Ber. Ag 21,24, Br 47,22, C 23,62, H 2,38, N 5,52
Gef. Ag 21,43, Br 47,11, C 23,61, H 2,17, N 5,38.

Analyse des Jodsilberpyridinjodhydrats:
Ber. Ag 16,63, J 58,66. C 18,49, H 1,86, N 4,32
Gef. Ag 16,32, J 58,31, C 18,56, H 1,70, N 4,44.

Chlorsilberpiperidinchlorhydrat entsteht auf dieselbe Weise wie das entsprechende Pyridindoppelsalz und verhält sich wie jenes gegen Licht, Luft und Wasser. Die bei dem Eindampfen auf dem Wasserbade erhaltene Krystallmasse wurde zur Entfernung des beigemengten Piperidinchlorhydrats mit

sehr grossen Mengen Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und über konzentrierter Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

$$AgCl(C_5H_{11}N \cdot HCl)_3$$

Ber. Ag 20,82, Cl 27,36, C 34,73, H 7,01, N 10,06
Gef. Ag 20,66, Cl 27,18, C 35,12, H 7,31, N 10,22.

Bromsilberpiperidinbromhydrat und Jodsilberpiperidinjodhydrat bilden sich analog den entsprechenden Pyridinverbindungen bei Behandlung mit heissen, gesättigten Bromkalium- und Jodkalium-Lösungen. Salze derselben Zusammensetzung erhielt ich auch durch die Darstellung mit Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure. Die Salze krystallisieren aus Chloroform aus und zwar das Bromsilbersalz in schönen, weissen Blättchen, das Jodsilbersalz in weissen Nadeln von der Zusammensetzung:

$$AgBr(C_5H_{11}N \cdot HBr)_3$$
und $$AgJ(C_5H_{11}N \cdot HJ)_3.$$

Analyse des Bromsilbersalzes:
Ber. Ag 15,50, Br 45,93, C 25,85, H 5,22, N 7,48
Gef. Ag 15,37, Br 45,71, C 25,78, H 5,10, N 7,31
Gef. Ag 15,39, Br 45,86, C 25,94, H 5,14, N 7,17.

Analyse des Jodsilbersalzes:
Ber. Ag 12,21, J 57,41, C 20,36, H 4,11, N 5,87
Gef. Ag 12,10, J 57,14, C 20,57, H 4,31, N 5,70
Gef. Ag 11,84, J 57,09, C 20,51, H 4,29, N 5,69.

Lebenslauf.

Ich, Berthold Wuth, anglicanischer Confession, wurde am 31. August 1875 zu Accrington in England als Sohn des verst. Dr. phil. Alfred Wuth und seiner Frau Emma geb. Cannell, geboren. Den ersten Unterricht genoss ich in der Barwood school zu Ramsbottom, besuchte dann die grammar school zu Bury und von Ostern 1888 ab das Kgl. Gymnasium zu Wiesbaden, welcher Anstalt ich bis zur Obersekunda angehörte. Seit Ostern 1900 studiere ich an der Universität Breslau Naturwissenschaften und insbesondere Chemie. Ostern 1901 erwarb ich mir das Zeugniss der Reife am Real-Gymnasium zum Heiligen Geist in Breslau. Im Sommersemester 1901 bestand ich das Verbandsexamen und am 12. November 1902 das Examen rigorosum.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen folgender Herren Professoren:

Baumgartner, Frech, Hintze, Ladenburg, Milch, Scholtz.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.

Thesen.

1. Die Bildung von Komplexsalzen erklärt in vielen Fällen die Erhöhung der Löslichkeit schwer löslicher Körper.
2. Der Ilmenit ist nicht metatitansaures Eisen sondern als eine Mischung von Eisen- und Titansesquioxyd anzusehen.
3. Das Leben in St. Pierre de Martinique ist nicht durch vulcanische Auswürfe und Bomben, sondern durch Gase zerstört worden.
4. Unter den Classificationsversuchen ist dem linearen von Auguste Comte der Vorzug zu erteilen.